1/32,AB/1
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010227181 WPI Acc No: 95-128436/17

XRAM Acc No: C95-059206 XRPX Acc No: N95-101189

Active energy curable compsns, for coatings resists, laminates, printing plates etc., - comprises cpd. having at least two oxetane gps. cpd. with at least one oxirane ring and cationic initiator

Patent Assignee: (TOAG) TOA GOSEL CHEM IND LTD

Number of Patents: 001 Number of Countries: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Week Applic No Date LA Pages IPC JP 7053711 A 950228 9517 JP 93223820 930817 11 C08G-065/18 (B)

Priority Data (CC No Date): JP 93223820 (930817)
Abstract (Basic): JP 07053711 A

Compsn. comprises a cpd. bearing at least two oxetane rings per mol., a cpd. bearing at least one oxirane ring per mol. and a cpd. initiating cationic polymerisation by irradiation of an active energy.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful for protective, ornamental and insulation coatings, sealing materials, printing inks, adhesives, photoresists, wire insulation materials, woven fabric coatings, laminates, impregnated tapes and printed plates.

The compsns. have rapid curing properties in a wide viscosity range to give cured compsns. with excellent adhesion to the substrate, hardness, tensile strength, elongation and heat and chemical resistance.

In an example, 2.5 pts.wt. diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulphonium hexafluoroantimonate was added to a mixt. of 75 pts.wt. of a cpd. of formula (13) and 25 pts.wt. bisphenol A diglycidyl ether to give an active energy-curable compsn. with a viscosity at 25 deg.C. of 148 cps. A film obtd. from the compsns. had a pencil hardness of H and a test specimen obtd. from the compsn. had excellent adhesion to a sheet steel substrate and a tensile strength of 430 kg/cm2 and an elongation of below 5%.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A82; E19; F06; G02; L03; U11; A21; A60;

Int Pat Class: C08G-059/20; C08G-059/40; C08G-065/18; C08G-065/22

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53711

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
CO8G 65/18	NQL			
59/20	NHN			
59/40	NLE			
65/22	NQM			
			審査請求	未請求 請求項の数1 FD (全11頁)
(21)出願番号	特願平5-223	8 2 0	(71)出願人	000003034
				東亞合成株式会社
(22)出願日	平成5年(199	3)8月17日		東京都港区西新橋1丁目14番1号
			(72)発明者	佐々木 裕
				愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亞
				合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
			(72)発明者	木村 次雄
				愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亞
				合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
	-			
	٠			
	*			

(54) 【発明の名称】活性エネルギー線硬化型組成物

(57)【要約】

【目的】広範囲の粘度領域において速やかな硬化性を有し、形成する硬化物が良好な接着性を有し、硬度、引張強度、伸び、耐熱性及び耐薬品性に優れている活性エネルギー線硬化型組成物の提供。

【構成】分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物及び活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に2個以上のオキセタン環を有する 化合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合 物及び活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開 始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成 物.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線又は電子線等の 活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、且つ基 10 材との密着性に優れた硬化物を与える活性エネルギー線 硬化型組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】活性エネルギー線硬化技術は、その速い 硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業 性、極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、 木材のコーティング、金属塗装及び印刷等の種々の産業 において、極めて重要になっている。この分野における 初期の開発においては、多官能性アクリレート及び不飽 ジカル重合に研究が集中しており、今日でも、これらの 材料は依然として大量に使用されている。現在において も、これらの研究の大部分は活性エネルギー線開始ラジ カル重合に向けられているが、光開始イオン重合も多く の応用分野でかなり有望であることも十分に認められて いる。特に光開始カチオン重合は、多種多様なモノマー の重合によって様々な化学的および物理的特性を実現さ せる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光 開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されない ので、不活性雰囲気下で実施する必要がなく、空気中で 30 速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を 有する。今日まで、光開始カチオン重合技術の開発は、 3 員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキ シ樹脂及びビニルエーテル化合物という2種類のモノマ ーに集中していた。特に、光硬化性エポキシ樹脂は、接 着性に優れ、その硬化膜が硬度、引張強度及び伸びに優 れ、耐熱性が高く、耐薬品性が良好である等の諸物性に 優れることが知られている。しかしながら、従来の光硬 化性エポキシ樹脂には、光硬化速度が比較的遅いという 欠陥があり、このため、速やかな光硬化が必要な紙又は 40 プラスチックのコーティングのような用途には使用する ことが出来なかった。従って、エポキシ樹脂の特性を生 かしながら、硬化速度を向上させることが熱望されてき ていた。さらに、これらのエポキシ樹脂は粘度が高いも のが多く、このため反応性希釈剤として単官能エポキシ 樹脂等を配合することにより粘度を低下させる方法が試 みられているが、粘度を実用的な粘度、即ち5000c psにしようとすると、硬化速度がより一層低下してし まうという問題を有するものであった。近年、4員環環 状エーテルであるオキセタン環を重合性官能基として複 50 詳細に説明する。

数個有する多官能オキセタンモノマーは、対応する多官 能エポキシドと同等、あるいは、それ以上の光硬化性を 有することが報告されており(ジャーナル オブ マク ロモレキュラー サイエンス. A29巻, 10号, 91 5頁, 1992年、同A30巻, 2&3号, 173頁, 1993年、同A30巻, 2&3号, 189頁, 199 3年)、多官能オキセタンモノマーを主成分とする光硬 化型組成物が速い硬化性を有するものとして提案されて いる(特願平5-49907号)。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 多官能オキセタンモノマーを用いた場合の硬化速度は、 エポキシ樹脂と比較して速いものの、アクリル系の活性 エネルギー線ラジカル重合との比較では、依然として遥 かに遅いものである。このため、オキシラン環やオキセ タン環の様な環状エーテルを重合性基とする光硬化型樹 脂は、良好な耐熱性、接着性および耐薬品性を有してい るが、速やかな光硬化が必要な用途には応用することが 困難であった。本発明の目的は、上記問題点を解決する 和ポリエステル等を対象とした活性エネルギー線開始ラ 20 組成物、即ち短時間の光照射により重合し、広範囲の粘 度領域において速やかな硬化性を有し、形成する硬化物 が良好な接着性を有し、硬度、引張強度、伸び、耐熱性 及び耐薬品性に優れている、活性エネルギー線硬化型組 成物を提供することである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、こうした 現状に鑑み鋭意検討した結果、分子中に2個以上のオキ セタン環を有する化合物、及び分子中に1個以上のオキ シラン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化 型組成物が、硬化物の良好な諸特性を維持する上、用い たオキセタン環を有する化合物に比較して、より速い硬 化性を有することを見い出し本発明を完成した。即ち、 本発明は、分子中に2個以上のオキセタン環を有する化 合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物 及び活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始 させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物に 関するものである。本発明の組成物は、従来のエポキシ 樹脂を用いた活性エネルギー線硬化型組成物が有してい た、耐熱性が高く、接着性に優れ、耐薬品性が良好なコ ーティングが得られるという特性を維持しつつ、速い硬 化が要求される用途にも対応できる高い硬化性を有して おり、さらに低粘度にあっても速硬化性を有することを 特長とするものである。又、本発明の組成物は、オキシ ラン環を有する化合物と、これよりも一般的に硬化速度 が大きいオキセタン環を有する化合物からなるが、組成 物としての硬化速度は、用いたオキセタン環を有する化 合物自体の硬化速度と同等ないしそれ以上の優れたもの とすることの可能であり、このような卓越した硬化速度 をもたらし得ることは誠に意外である。以下に本発明を

【0005】〇分子中に2個以上のオキセタン環を有す

本発明において、分子中に2個以上のオキセタン環を有 する化合物 (以下化合物 A という) としては、種々のも のが使用でき、好ましい化合物としては、下記式(1) で表わされる化合物を挙げることができる。

[0006]

【化1】

$$\begin{bmatrix} R^1 & Z \\ 0 & Z \end{bmatrix}_{m}^{R^2}$$
 (1)

【0007】ここで、式(1)において、mは2、3又 は4であり、Zは酸素又は硫黄である。R'は水素、フ ッ素、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等 の炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のフル オロアルキル基、アリル基、アリール基又はフリル基で ある。R² は、例えば下式(2)で示される炭素数1~ 12の線形又は分枝アルキレン基、線形或いは分枝ポリ (アルキレンオキシ) 基である。

[8000]

【化2】

$$R^{3}-C-CH_{2}$$

上記式(2)において、R'はメチル基、エチル基又は プロピル基等の低級アルキル基である。

【0009】又R'は、下記(3),(4)及び(5) からなる群から選択される多価基でもあり得る。

[0010]

[化3]

$$(CH2)_{3} = \begin{cases} R^{3} & R^{4} & R^{5} \\ S_{1} - O - (S_{1} - O)_{m} & S_{1} - (CH2)_{3} \\ R^{5} & R^{4} & R^{5} \end{cases}$$
(3)

【0011】式(3)において、nは0~2000の整 数である。R'はメチル基、エチル基、プロピル基又は ブチル基等の炭素数1~10個のアルキル基及び下記 (6) から成る群から選択される基である。

[0012]

10 【化4】

$$\begin{array}{cccc}
& R^{\circ} & R^{\circ} \\
& & I & \\
& - O - (S i - O)_{j} & Si - (C H_{2})_{3} \\
& R^{6} & R^{6}
\end{array} (6)$$

【0013】式(6)において、jは0又は1~100 の整数であり、R¹ は1~10個の炭素原子を有するア ルキルである。R'はメチル基、エチル基、プロピル基 又はブチル基等の炭素数1~10のアルキル基である。 [0014]

20 【化5】

$$-- C H_2 \xrightarrow{\mathbb{R}^7} C H_2 --$$

【0015】式(4)において、R'は、水素、メチル 基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~ 10個のアルキル基、炭素数1~10個のアルコキシ 基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト 基、低級アルキルカルボキシレート基又はカルボキシル 基である。

(5)

30 [0016] 【化6】

$$-CH_2$$
 R^8
 CH_2

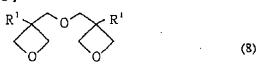
【0017】式 (5) において、R[®] は酸素、硫黄、N H、SO、SO, 、CH, 、C (CH,), 又はC (C F,);である。本発明では、上記式(1)において、 40 ある。化合物Aの他の好ましい具体例としては、式 R'が低級アルキル基のものが好ましく、エチル基のも のがより好ましい。R'としては、式(4)においてR 'が水素原子である基、ヘキサメチレン基、式(2)に

おいてR'がエチル基のものが好ましい。又、R'及び R'は好ましくはメチルである。Zは好ましくは酸素で (7)及び式(8)の化合物を挙げることができる。 [0018] 【化7】

$$R^{9} - O = \begin{cases} R^{6} \\ Si - O \\ (CH_{2})_{3} \\ O \\ R^{1} \end{cases}$$

$$(7)$$

[0019] [化8]



【0020】式(7)において、rは25~200の整 数であり、R'は炭素数1~4のアルキル基又はトリア ルキルシリル基である。

【0021】本発明では、上記化合物Aの2種類以上を 併用することができる。

【0022】〇分子中に1個以上のオキシラン環を有す る化合物

本発明で用いる分子中に1個以上のオキシラン環を有す る化合物(以下化合物Bという)は、分子中に1個以上 の下式で示されるオキシラン環

[0023]

【化9】



脂として用いられているものであれば、モノマー、オリ ゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。化合物B の具体例としては、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂 環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。 尚、以下エポキシ樹脂とは、モノマー、オリゴマー又は ポリマーを意味する。芳香族エポキシ樹脂として好まし いものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェ ノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピク ロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグ リシジルエーテルであり、例えばビスフエノールA或い 40 はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシ ジルエーテル、水素添加ビスフエノールA或いはそのア ルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエー テル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ る. ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオ キサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。脂 環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個のシクロへ キセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有 する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエ ポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオ 50

キサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好 ましく、具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキ シルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキ シレート等が挙げられる。脂肪族エポキシ樹脂の好まし いものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアル キレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテ ル等があり、その代表例としては、エチレングリコール のジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグ リシジルエーテル又は1、6-ヘキサンジオールのジグ リシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシ 20 ジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサ イド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価ア ルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリ コール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリ シジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはその アルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等 のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等 が挙げられる.ここでアルキレンオキサイドとしては、 エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げ られる。さらに、これらの化合物の他に、分子内に1個 【0024】を有する化合物であり、通常、エポキシ樹 30 のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アル コールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾ ール又はこれらのアルキレンオキサイド付加体のモノグ リシジルエーテル等も用いることができる。

> 【0025】本発明では、上記化合物Bの2種類以上を 併用することができる。

> 【○○26】○活性エネルギー線の照射によりカチオン 重合を開始させる化合物

> 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させ る化合物(以下化合物 Cという)としては、従来公知の 多種多様なカチオン性光重合開始剤用いることができ る. これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジ アリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩 が挙げられる。典型的な光重合開始剤を下に示す。

[0027]

【化10】

[0028]

【化11】

9

10

としてジフェニルー4ーチオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを2.5部添加混合して、活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。 【0040】

【化14】

【0041】得られた組成物の粘度は、B型粘度計を用 10 いて、25℃で測定した。又、該組成物を鋼鈑に約20 ミクロンになるように塗布した後、80w/сmの集光型高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置(ランプ高さ=10㎝、照射強度:310mW/сm 、76mJ/сm')を用いて、コンベアスピードを変化させ、表面から粘りのなくなる最大のスピードを測定し、これを硬化性とした。得られた硬化物について、クロスカット後テープ剥離して密着性を評価し、又、JIS K5400に従い鉛筆硬度を測定した。ガラス板に上PETフィルムをのせ、さらにこの上にグンベル形の穴をくり抜いた厚さ1mmのゴムシートをのせた。ダンベル形の穴に組成物を流し込んだ後、この上にPET

フィルム及びガラスをのせた。これに60w/cmの散乱光型の紫外線照射装置(ランプ高さ=25cm)を用いて、表面及び裏面に3分間づつ紫外線照射した。この後ガラス板及びPETフィルムを取り除き、ダンベル形の硬化物の表面及び裏面に3分間づつ紫外線を照射した。得られた硬化物について、JIS K6301に従い引張強度及び伸びを測定した。

【0042】 実施例2~6

化合物Aとして前記化合物 (13) 又は下記式の化合物 (14) を、化合物BとしてビスフェノールAジグリシジルエーテルを、それぞれ表1に示した組成比で使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成 物について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1及び表2に示す。

[0043]

【化15】

$$\bigcirc O - (C H_2) \leftarrow O \bigcirc O$$
 (14)

【0044】【表1】

実施例	化合物	A (部)	化合物B	(部)	粘度(cps/25 ℃)
1	化合物	(13) (75)	ピ"スフェノール A ジ"ク"リシシ"ルエー		148
2	同上	(50)	同上	(50)	5 3 8
3	同上	(25)	同上	(75)	2360
1	化合物	(14) (75)	同上	(25)	3 2
5	同上	(50)	同上	(50)	1 2 2
6	同上	(25)	同上	(75)	768
7	同上	(10)	同上	(90)	4300

[0045]

【表2】

$$\begin{array}{c}
M X \xrightarrow{n+1} \\
S \xrightarrow{+} \\
\end{array}$$
(10)

[0029]

$$\begin{bmatrix} (4! \ 1 \ 3) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} R^{11} & S^{+} & S^{+} & S^{+} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} R^{11} & S^{+} & S^{+} & S^{+} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} R^{11} & S^{+} & S^{+} & S^{+} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} R^{11} & S^{+} & S^{+} & S^{+} & S^{+} \end{bmatrix}$$

【0031】式中、R¹⁰は水紫、炭素数1~18の様々 な長さのアルキル基、又は炭素数1~18のアルコキシ 基等であり、Mは金属好ましくはアンチモンであり、X はハロゲン好ましくはフッ素であり、nは金属の価数で あり、例えばアンチモンの場合は5である。R''は、水 素。ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基で あり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。

【0032】〇その他の成分

本発明の組成物には、上記必須成分の他、無機充填剤、 染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤の ような不活性成分を配合することができる。

【0033】又、可視光により本発明の組成物を硬化さ せる場合、或いは紫外線により硬化させる場合に硬化性 をより一層改良する目的で、化合物Cに加えて光増感剤 を配合することもできる。本発明において用いることが できる典型的な増感剤は、クリベロがアドバンスド イ ン ポリマーサイエンス (Adv. in Plymer Sci., 62, 1(1 984)〕で開示している化合物を用いることが可能であ る。例としては、ピレン、ペリレン、アクリジンオレン 30 リートおよびセラミック等の基材に適用することができ ジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びペ ンゾフラビンがある。

【0034】〇製造方法

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法とし ては、上記化合物A,B及びCを常法に従い混合すれば よい。ここで、化合物Aは、組成物中の化合物Aと化合 物Bの合計量100重量部に対して5~80重量部配合 することが好ましい。化合物 A の配合量が 5 重量部に満 たない場合は、組成物の低粘度化が不十分となり、他方 80重量部を越える場合は硬化性が十分なものでなくな る。又、化合物 C は、化合物 A と化合物 B の合計量 1 0 ○重量部に対して、○. ○1~20重量部配合すること が好ましく、より好ましくは0.1~10重量部であ る。配合量が0.01重量部に満たない場合は、組成物 を十分に硬化させることができず、又20重量部を越え る場合には、光透過性が不良となり、均一な硬化ができ なくなる場合がある。化合物Aと化合物Bの具体的な個 々の配合比は、上記範囲内において要求される組成物の 粘度、硬化物の硬度等の諸物性を配慮して決定すればよ 11.

【化12】

$$\begin{bmatrix} & & & & \\$$

[0030]

【0035】〇使用方法

本発明の速い硬化性を示す組成物は、紫外線、X線又は 電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容 易に硬化する。紫外線を照射する場合には、様々な光源 を使用することができ、例えば水銀アークランプ、キセ ノンアークランプ、螢光ランプ、炭素アークランプ、タ ングステンーハロゲン複写ランプおよび周囲の日光から の照射光により硬化させることができる。紫外線の照射 強度は、少なくとも0.01ワット平方センチである。 20 硬化を例えば紙または金属コーティングラインで連続的 に行う場合には、1~20秒以内に組成物を硬化を行う ことができるように照射速度を設定することが好まし い。電子線により硬化させる場合には、通常300eV の以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mra d~5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能 である。

【0036】本発明の組成物は、金属、ゴム、プラスチ ック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンク

【0037】本発明の組成物の用途としては、例えば、 保護、装飾および絶縁用コーテイング、封止剤、印刷イ ンキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー 絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ 及び印刷プレート等が挙げられる。

[0038]

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明 をより具体的に説明する。尚、下記式(13)及び(14) で示される化合物以外の化合物 A、例えば式(1)にお いてmが3であり、Zが酸素原子であり、R¹が低級ア ルキル好ましくはエチル基であり、R¹ が式(2)で示 される多官能基であり且つR'が低級アルキル好ましく はエチル基である化合物、又は式(8)において、R¹ が低級アルキル好ましくはエチル基である化合物を配合 した組成物も有用である。

【0039】実施例1

化合物Aとして下記式の化合物(13)を75部(重量 部、以下同じ)、化合物BとしてビスフェノールAジグ 50 リシジルエーテルを25部混合した組成物に、化合物C

実施例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/c㎡)	伸び (%)
1	2 0	0	н	430	5以下
2	40以上	0	2 H	576	5以下
3	40以上	0	н	454	5以下
1	6	0	2 B	263	5以下
5	8	0	В	287	5以下
6	1 0	0	Н	5 2 5	5以下
7	2 0	0	Н	7 1 1	5以下

【0046】比較例1及び2

3及び表4に示す。

表3に示す様に、前記化合物 (13) 単独で使用し、実施 20 【0047】 例1と同様にして組成物を調製した。。得られた組成物

【表3】

について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表

比較	列 化合物A〔部〕	化合物B	(部)	粘度(cps/25 ℃)
1	化合物 (13) (100)	0		6 5

[0048]

【表4】

比較例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm²)	伸び (%)
1	4以下	測定不能	測定不能	2 3 2	5以下

【0049】比較例2~5

果を表5及び表6に示す。

表5に示す様に化合物B単独又は化合物B混合物を使用 し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた 組成物について実施例1と同様に評価を行った。その結 [0050]

【表5】

比較例	化	合	萝	B (部)		粘度(cps/25 ℃)
2	ピスフェノール A ジグリシジルエ)	0		14000
3	同上	(75])	ヘキシルシ*ク*リ シシ*ルエーテル	(25)	653
4	同上	(50))	同上	(50)	134
5	同上	(25))	同上	(75)	2 8

[0051]

【表6】

比較例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm²)	伸び (%)
2	8	0	Н	770	5以下
3	4以下	測定不能	测定不能	5 2 1	5以下
. 4	4以下	測定不能	測定不能	394	5以下
5	1以下	測定不能	測定不能	2 1 3	5以下

[0052]

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物 は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線照射により 速硬化し、かつ基材との密着性に優れ、さらにその硬化 30 種々の用途に使用することができ、産業界に与える影響 物は諸物性が良好であるため、保護、装飾及び絶縁用コ

ーテイング、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接 着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーテ ィング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等の は大である.

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】実施例2~11

化合物 A として前記化合物 (13) 又は下記式の化合物 (14) を、化合物 B として ビスフェノール A ジグリシジ ルエーテル又は3,4-エポキシシクロヘキシルメチル <u>-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート</u> を、それぞれ表1に示した組成比で使用し、実施例1と 同様にして組成物を調製した。得られた組成物について

実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1及び表 2に示す。<u>尚、表1において、PAGEは、ビスフェノ</u> -ルAジグリシジルエーテル、ECECCは、<math>3 , 4 -<u>エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシク</u> ロヘキシルカルボキシレートを意味する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】〇〇44

【補正方法】変更

【補正内容】

[0044]

【表1】

実施例	化合物	A 〔部〕	化合物B	(部)	粘度(cps/25 ℃)
1	化合物	(13) [75]	PAGE	(25)	148
2	同上	(50)	同上	(50)	5 3 8
3	同上	(25)	同上	(75)	2360
1	同上	(50)	ECECC	(50)	161
5	同上	(25)	同上	(75)	273
6	化合物	(14) (75)	PAGE	(25)	3 2
7	同上	(50)	同上	(50)	1 2 2
8	同上	(25)	同上	(75)	768
9	同上	(10)	同上	[90]	4300
10	同上	(50)	ECECC	(50)	5 0
11	同上	(25)	同上	(75)	1 3 0

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

[0045]

【表2】

実施例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm²)	伸び (%)
1	2 0	0	н	430	5以下
2	40以上	0	2 H	576	5以下
3	40以上	0	Н	454	5以下
1	10以上	0	Н	457	5以下
5	40以上	0	2 H	589	5以下
6	6	0	2 B	263	5以下
7	8	0	В	287	5以下
8	1 0	0	Н	5 2 5	5以下
9	2 0	0	Н	711	5以下
10	40以上	0	Н	460	5以下
11	40以上	0	2 H	670	5以下

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】比較例2~6

表5に示す様に化合物B単独又は化合物B混合物を使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表5及び表6に示す。尚、表5において、PAGEは、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、HGA

は、ヘキシルジグリシジルエーテル、ECECCは、

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポ キシシクロヘキシルカルボキシレートを意味する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

[0050]

【表5】

比較例	化	合物 I	3 (部)		粘度(cps/25 ℃)
2	PAGE (100)	0		14000
3	同上	(75)	HGA	(25)	653
4	同上	〔50〕	同上	〔50〕	134
5	同上	[25]	同上	[75]	2 8
6	ECECC	(100)	0		412

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

[0051]

【表6】

比較例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm²)	伸び (%)
2	8	0	н	770	5以下
3	4以下	測定不能	測定不能	5 2 1	5以下
4	4以下	測定不能	測定不能	394	5以下
5	1以下	测定不能	測定不能	2 1 3	5以下
6	1 5	0	2 H	801	5以下